

7/5/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007618059 **Image available**

WPI Acc No: 1988-251991/198836

Related WPI Acc No: 1992-090106

XRAM Acc No: C88-112344

XRPX Acc No: N88-191655

Superconducting wire of compound oxide type ceramic - with improved resistance to breakage and having higher critical current density and higher critical transition temperature

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Inventor: FUJITA N; HAYASI K; ISOJIMA S; ITOZAKI H; JODAI T; KAWABE N;

MURAI T; SASAKI N; SAWADA K; SIBATA K; YAMAMOTO S; YAZU S

Number of Countries: 014 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 281444	A	19880907	EP 88400267	A	19880205	198836 B
AU 8811422	A	19880811				198839
JP 1140520	A	19890601	JP 8825108	A	19880205	198928
JP 1206513	A	19890818	JP 8878498	A	19880331	198939
CN 1031442	A	19890301				199008
EP 281444	B1	19921230	EP 88400267	A	19880205	199301
DE 3877018	G	19930211	DE 3877018	A	19880205	199307
			EP 88400267	A	19880205	
CA 1338396	C	19960618	CA 558142	A	19880204	199636
JP 9185914	A	19970715	JP 8825108	A	19880205	199738
			JP 96322312	A	19880205	
JP 9185915	A	19970715	JP 8825108	A	19880205	199738
			JP 96322313	A	19880205	
JP 9185916	A	19970715	JP 8825108	A	19880205	199738
			JP 96322314	A	19880205	
JP 2914331	B2	19990628	JP 8825108	A	19880205	199931
			JP 96322312	A	19880205	
US 5981444	A	19991109	US 88152713	A	19880205	199954
			US 90579666	A	19900907	
			US 92979449	A	19921120	
			US 94364006	A	19941227	
			US 95451034	A	19950525	
			US 97851312	A	19970505	
JP 2996340	B2	19991227	JP 8825108	A	19880205	200006
			JP 96322313	A	19880205	

Priority Applications (No Type Date): JP 87209842 A 19870824; JP 8725224 A 19870205; JP 8766992 A 19870320; JP 8777941 A 19870331; JP 8790426 A 19870413; JP 8793973 A 19870416; JP 8793974 A 19870416; JP 8795882 A 19870418; JP 87102901 A 19870424; JP 87121733 A 19870519; JP 8825108 A 19880205; JP 8878498 A 19880331; JP 87121734 A 19870519

Cited Patents: Jnl.Ref

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 281444 A E 26

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL SE

JP 2996340 B2 6 H01B-013/00 Div ex application JP 8825108
Previous Publ. patent JP 9185915

EP 281444 B1 E 29 H01B-012/00

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE 3877018 G H01B-012/00 Based on patent EP 281444

JP 9185914 A 8 H01B-013/00 Div ex application JP 8825108

JP 9185915 A 6 H01B-013/00 Div ex application JP 8825108

JP 9185916 A 10 H01B-013/00 Div ex application JP 8825108

JP 2914331 B2 8 H01B-013/00 Div ex application JP 8825108
Previous Publ. patent JP 9185914

US 5981444 A H01L-039/24 Div ex application US 88152713

CA 1338396

C

H01L-039/24

Cont of application US 90579666
Cont of application US 92979449
Cont of application US 94364006
Cont of application US 95451034

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01140520 A**

(43) Date of publication of application: **01 . 06 . 89**

(51) Int. Cl

H01B 13/00

B21C 1/00

B28B 1/00

// H01B 12/04

(21) Application number: **63025108**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(22) Date of filing: **05 . 02 . 88**

(72) Inventor:

(30) Priority: **05 . 02 . 87 JP 62 25224**
20 . 03 . 87 JP 62 66992
31 . 03 . 87 JP 62 77941
13 . 04 . 87 JP 62 90426
16 . 04 . 87 JP 62 93973
16 . 04 . 87 JP 62 93974
18 . 04 . 87 JP 62 95882
24 . 04 . 87 JP 62102901
19 . 05 . 87 JP 62121733
19 . 05 . 87 JP 62121734
24 . 08 . 87 JP 62209842

YAMAMOTO SUSUMU
MURAI TERUYUKI
KAWABE NOZOMI
ITOZAKI HIDEO
FUJITA NOBUHIKO
SAWADA KAZUO
HAYASHI KAZUHIKO
SHIBATA KENICHIRO
SASAKI NOBUYUKI
ISOJIMA SHIGEKI
YATSU SHUJI
JODAI TETSUJI

(54) **MANUFACTURE OF COMPOSITE OXIDE CERAMIC SUPERCONDUCTIVE WIRE**

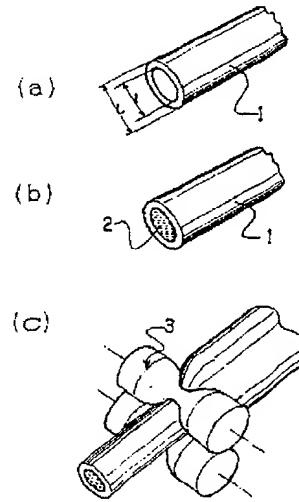
1000°C. Still further, a process rate of the plastic deformation process shall be 16W92%.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PURPOSE: To give the superconductive wire in the caption a thin diameter and also high critical current density and a critical temperature as well as sufficient strength and toughness by filling ceramic material powder into a metallic pipe and performing plastic deformation to reduce the sectional area of the metallic pipe followed by heat treatment, or by applying hot plastic deformation to the above-mentioned metallic pipe.

CONSTITUTION: Ceramic material powder 2 made of a composite oxide having a superconductive characteristic is filled into a metallic pipe 1 and a plastic deformation process to reduce the sectional area of the pipe 1 is performed followed by heat treatment. Or, while heating is performed in the state of being filled with the ceramic raw material powder, a hot plastic deformation process to reduce the sectional area of the metallic pipe is performed. A metal to be selected from among Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Cu, A, Fe, Ni, Cr, Ti, Mo, W and Ta, or an alloy having it as a base is used for the metallic pipe 1. Further, heat treatment is performed at a temperature in the range from 700 to



⑫ 公開特許公報 (A) 平1-140520

⑬ Int.Cl.⁴H 01 B 13/00
B 21 C 1/00
B 28 B 1/00

識別記号

HCU
ZAA
ZAA

序内整理番号

Z-8832-5E
C-6778-4E
H-6865-4G*

⑭ 公開 平成1年(1989)6月1日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全23頁)

⑮ 発明の名称 複合酸化物セラミック系超電導線の製造方法

⑯ 特願 昭63-25108

⑰ 出願 昭63(1988)2月5日

優先権主張 ⑬ 昭62(1987)2月5日 ⑭ 日本(JP) ⑯ 特願 昭62-25224

⑱ 発明者 山本 進 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発明者 村井 照幸 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 発明者 河部 望 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉑ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代理人 弁理士 越場 隆

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

複合酸化物セラミック系超電導線の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

(2) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末をAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られている金属製のパイプ中

に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを700から1,000℃の範囲内の温度で加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

(3) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で加熱しながら上記金属製パイプの断面積を縮小させる熱間塑性変形加工を実施することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

(4) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末をAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中か

ら選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られている金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で700から1,000℃の範囲内の温度で加熱しながら上記金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる塑性変形加工を熱間塑性変形加工を実施することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

(6) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、金属筒体が焼純される温度範囲で中間焼純を施し、さらに塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

同製パイプの内部と外部とを連通する貫通部を金属製パイプ壁に穿孔した後、セラミック原料粉末が充填された状態で上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は超電導特性を有する焼結セラミックスからなる長尺体の製造方法に関するものである。

本発明は、特に、超電導コイル等を製造するのに用いられる複合酸化物系焼結セラミックス製の超電導ワイヤの製造方法に関するものである。

さらに詳細には、本発明は、高い臨界電流密度と臨界温度とを有する複合酸化物系焼結セラミックス製の超電導ワイヤの製造方法に関するものである。

(6) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末をAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られている金属製のパイプ中に充填し、次いで、金属筒体が焼純される温度範囲で中間焼純を施し、さらに塑性変形加工を実施することによって上記金属製パイプの断面積を最終的に16から92%の範囲内の加工率で縮小させ、次いで、セラミック原料粉末を充填した状態で700から1,000℃の範囲内の温度で加熱することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法。

(7) 超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、上記金

従来の技術

超電導現象下で物質は完全な反磁性を示し、内部で有限な定常電流が流れているにも関わらず電位差が現れなくなるすなわち電気抵抗がゼロになる。そこで、電力損失の全くない伝送媒体、素子あるいは装置として超電導体の各種応用が提案されている。

すなわち、超電導材料の応用分野としては、MHD発電、送電、電力貯蔵等の電力分野；磁気浮上列車、電磁気推進船舶等の動力分野；さらには、NMR、 π 中間子治験装置、高エネルギー物理実験装置などの計測の分野で用いられる磁場、マイクロ波、放射線等の検出用超高感度センサ等の極めて多くの利用分野を挙げることができる。また、エレクトロニクスの分野でも、ジョセフソン素子に代表される低消費電力の超高速動作素子を実現し得る技術として期待されている。

しかし、現在のところ超電導現象は超低温でしか現われない。例えば、従来からよく知られた金属系の超電導材料の中ではA-15構造をもつ一群の

物質は比較的高い T_c (超電導臨界温度) を示すが、最も高い T_c を有する物質である Nb_3Ge でもその T_c は 23.2 K である。従って、この T_c 以下の温度に冷却するには液体ヘリウム (沸点 4.2 K) を用いる以外方法がなかった。ところでヘリウムは全量輸入に頼っているため、コストの点で大きな問題がある。さらに、21世紀には世界的にもヘリウム資源が枯渇するとの予測もある。その他にも、冷却に大がかりな装置が必要になるという欠点がある。以上のような背景から、高い T_c をもつ超電導材料の出現が強く望まれていた。しかし、様々な努力にもかかわらずここ 10 年ほどの間は上記の T_c を越える超電導材料の発見が途絶えていた。

これまでにも、複合酸化物系のセラミック材料が超電導特性を示すということ自体は既に公知であり、例えば、米国特許第 3,932,315 号には、 $Ba-Pb-Bi$ 系の複合酸化物が超電導特性を示すということが記載されており、さらに、特開昭 60-173,885 号公報には $Ba-Bi$ 系の複合酸化物が超電導特性を示すということが記載されている。しか

し、これまでに知られていた上記の系の複合酸化物の T_c は 10 K 以下であるので超電導現象を起こさせるには液体ヘリウム (沸点 4.2 K) を用いる以外なかった。

ところが、1986 年にペドノーツおよびミューラー達によって従来の金属系超電導材料よりも遥かに高い T_c をもつ超電導酸化物が発見されるにいたって、高温超電導の可能性が大きく開けてきた (Z. Phys., 864, 1986, 9 月, p189-193)。ペドノーツおよびミューラー達によって発見された酸化物超電導体は、 $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ で、この酸化物超電導体は、 K_2NiF_4 型酸化物と呼ばれるもので、これらの物質は従来から知られていたペロブスカイト型超電導酸化物と結晶構造が似ているが、その T_c は従来の超電導材料に比べて飛躍的に高い 30~50 K という値である。

上記の II a 族元素および III a 族元素の酸化物を含む焼結体にはペロブスカイト型酸化物と類似した擬似ペロブスカイト型とも称すべき結晶構造を

有すると考えられる $[La, Ba]_2CuO_4$ あるいは $[La, Sr]_2CuO_4$ 等の K_2NiF_4 型酸化物の他に、 Ba_2YCu_3O 系のオルソロンビック型酸化物が挙げられる。これらの物質では 30 から 50 K という従来に比べて飛躍的に高い T_c が観測され、さらに $Ba-Y$ 系の材料では 75 K 以上の T_c も報告されている。従って、超電導を起こさせるための冷媒として液体水素 (沸点 20.4 K) または液体ネオン (沸点 27.3 K) が使えるようになる。特に水素の場合には、危険性はあるもののヘリウムと違って資源の枯渇の心配がない。

しかし、上記の新超電導酸化物は発見されてから日が浅いこともあって未だ粉末の焼結体のみしか製造されていない。その理由は、上記のようなセラミック系の超電導材料は従来公知の金属系超電導材料、例えば、 $Nb-Ti$ 系の金属系超電導材料のような優れた塑性加工特性を有しておらず、従って、金属系超電導材料で用いられている従来の線材化技術、例えば、金属系超電導材料を直接または銅のような被覆材中に埋設した状態で伸線加

工等の塑性加工を行うことができないためである。

また、脆くて酸化され易い金属系超電導材料、例えば $PbMo_{6-x}S_x$ 等のいわゆるシェブレル化合物の場合には、その原料粉末を金属のシェルに入れた状態のものを 1,000 ℃ 以上の温度で押出し成形し、さらに引抜き加工して線材にしようとする試みが提案されている (例、特開昭 61-131,307 号公報参照)。しかし、この特許公報に記載の方法を金属系でない複合酸化物系のセラミック材料に応用することはできない。すなわち、複合酸化物系超電導材料は特定の結晶構造をとらないと超電導現象を示さず、そのためには操作条件、処理条件および使用材料等の選択が難しく、特定の条件以外では超電導体にならず、万一なったとしても実用的な臨界電流密度および臨界温度を有する線材は得られない。特に、金属シェル (外皮) の材料の選択が不適当であると、焼結時に原料の複合酸化物がシェルを構成する金属によって置換されてしまい、優れた特性の超電導線材にはならない。

従って、セラミックス材料からワイヤー形状の

ものを製造する場合には、一般に、セラミックス原料粉末に適当な有機系粘着剤を混合し、細棒状に押出成形するか、または角材に型押しした後に切削加工して細棒に成形し、その後これらの成形体を中間焼結して含有される有機系粘着剤を除去し、次いで更に焼結する方法が従来から試みられている唯一の方法である。

発明が解決しようとする課題

しかし、角材に型押しした後に切削加工して細棒に成形し焼結する方法では、高価なセラミックス原料粉末の利用効率が悪いこと、切削加工を行う関係で細棒の長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して十分に長くとれないこと、切削加工を要するため生産性に劣ること、などの欠点があった。

一方、細棒に押出成形して焼結する方法は、セラミックス原料粉末の利用効率が良く、生産性もよいなどの利点はあるが、押出成形のために原料粉末中に極めて多量の有機系粘着剤を混合しなければならず、このため粘着剤を中間焼結時に完全

に除去することが困難となり、焼結時まで残留する粘着剤が欠陥の原因となって、得られたセラミックス焼結体の強度および韧性を低下させるという欠点があった。また、この方法によつても細棒の長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して十分に長く形成することは困難であった。

超電導を有する構造体としての信頼性を得るためにには、使用中に折損等が生じないように十分な強度と韧性を有すると同時に、できるだけ細い直径で、しかも臨界電流密度および臨界温度が十分高いことが必要である。

従って、本発明の目的は、強度や韧性低下の原因となる有機系粘着剤を使用せずに、しかも断面方向の寸法に対する長手方向の寸法を実用的に十分使用できる程度の大きさにすることができる焼結セラミックス製の超電導線材の製造方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、加工率すなわち断面積の縮小率が大きく、従って直徑が細く、しかも断線が生じない強度が大きい複合酸化物系焼結セ

ラミックス線材の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、高い臨界電流密度および臨界温度を有する焼結セラミックス製の超電導線材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

そこで、本発明に従い、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法が提供される。

ここで、本発明の好ましい態様に従うと、上記セラミック原料粉末は K_2NiF_4 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含んでおり、具体的には $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ 等を例示することができる。

本発明の好ましい態様に従えば、上記セラミック原料粉末は、

一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x)_{\tau_y}O_z$

(ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 τ は周期律表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅦa族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含んでおり、具体的には上記 α がBa、上記 β がY、上記 τ がCuである組合せを例示することができる。

上述の原料粉末は、 Bi_2O_3 粉末と、 $SrCO_3$ 粉末と、 $CaCO_3$ 粉末と、 CuO 粉末とを混合し、乾燥した後、混合粉末を成形し、焼成した後、これを粉碎することによって得ることができる。

また、上記金属製パイプとしては、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Re、Ni、Cr、

Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはそれをベースとした合金を例示することができる。

本発明の好ましい態様に従えば、上記の加熱処理は700から1,000℃の範囲内の温度で実施することができる。また、上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工が金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小する加工を含んでおり、伸線加工で得る。このような塑性変形加工は、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって行うことができる。また、上記塑性変形加工は鍛造加工であり得る。この場合、上記鍛造加工はスウェイジング加工、ロール圧延加工によって実施することができる。

また、本発明の他の態様として、上記超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末が予め造粒されていることが挙げられる。更に、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃／分以下の冷却速度で徐冷することも好ましい。

で行うことができる。

また、上記塑性変形加工は鍛造加工またはロール圧延加工であり得、この場合、上記鍛造加工はスウェイジング加工により実施することができる。

本発明の一態様に従えば、上記セラミック原料粉末は K_2NiF_4 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含んでおり、具体的には、 $(La, Ba)_x Cu O_y$ または $(La, Sr)_x Cu O_y$ 等を例示することができる。上記セラミック原料粉末は一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x) \tau_y O_z$

(ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 τ は周期律表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅤa族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含んでいると思われ、具体的には、上記 α がBaであり、上記 β がY

本発明により提供される他の方法として、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末をAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られている金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを700から1,000℃の範囲内の温度で加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法が提供される。

この方法は、上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工が金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる加工が含まれ、上記塑性変形加工は伸線加工であり得る。この場合、上記伸線加工はダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによっ

て行うことができる。

また、本発明の他の態様に従えば、上記超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末が予め造粒されていることが挙げられる。更に、上記加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃／分以下の冷却速度で徐冷することが挙げられる。

次に本発明により提供される方法として、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で加熱しながら上記金属製パイプの断面積を縮小させる熱間塑性変形加工を実施することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法がある。

ここで、上記金属製パイプとしてAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれら

の金属をベースとした合金によって作られているパイプを好ましいものとして挙げることができる。

また、本発明の好ましい態様に従えば、上記の加熱処理は700から1,000℃の範囲内の温度で実施することができる。

上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工は、金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる加工であり得る。

ここで、上記熱間塑性変形加工は伸線加工であり得、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって実施することができる。

また、上記熱間塑性変形加工は鍛造加工であり得、スウェイジング加工またはロール圧延加工によって実施することができる。更に、本発明の好ましい態様に従えば、上記超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末は予め造粒されていることが好ましい。また、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃/分以下の

冷却速度で徐冷することが好ましい。また更に、上記熱間塑性変形加工の前および/または後に冷間塑性変形加工する工程をさらに含むこともでき、上記の熱間塑性変形加工および上記焼結工程とを含む一連の工程を複数回繰り返すことが有利である。

更に本発明により提供される方法として、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末をAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Re、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られている金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で700～1,000℃の範囲内の温度で加熱しながら上記金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる塑性変形加工を熱間塑性変形加工を実施することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法がある。

ここで、上記塑性変形加工は伸線加工であり得、

上記伸線加工はダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれかによって実施することができる。また、上記塑性変形加工は鍛造加工またはロール圧延加工であり得、上記鍛造加工はスウェイジング加工により実施することができる。

本発明の好ましい態様に従えば、上記セラミック原料粉末が K_2NiF_6 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含むことが好ましく、具体的には、上記複合酸化物として $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ を例示することができる。

ここで、上記セラミック原料粉末は、

一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x)_{\gamma}O_z$

(ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 γ は周期律

表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅤa族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超

電導特性を有する複合酸化物を含むことができ、具体的には上記 α がBaであり、上記 β がYであり、上記 γ がCuである組合せを挙げることができる。

ここで、本発明の好ましい態様に従えば、上記超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末は予め造粒されていることが好ましい。また、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃/分以下の冷却速度で徐冷することも有利である。

また、上記セラミック原料粉末が焼結された後に、上記金属製パイプを上記のセラミック原料粉末の焼結体から除去する工程をさらに含むことも本発明の技術的範囲に含まれるものと解すべきである。

次に、本発明により、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、金属筒体が焼鍔さ

れる温度範囲で中間焼鈍を施し、さらに塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法が提供される。

ここで、本発明の好ましい態様に従えば、上記セラミック原料粉末は K_2NiF_4 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含むことが好ましく、具体的には、 $(La, Ba)_2CuO_x$ 、または $(La, Sr)_2CuO_x$ 等を例示することができる。

ここで、上記セラミック原料粉末は、

一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x) \tau_y O_z$

(ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 τ は周期律表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅤa族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 1.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含むことができる。具体的には、上記 α がBa、上記 β がY、上記 τ がCuである組合せを例示することができる。

また、上記金属製パイプとしては、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られているものを挙げることができる。

本発明の好ましい態様に従えば、上記の加熱処理は700から1,000℃の範囲内の温度で実施される。

また、上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工は、金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる加工である。ここで、上記塑性変形加工は伸線加工であり得、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって実施することができる。また、上記塑性変形加工は鍛造加工であり得、スウェイジング加工、ロール圧延加工により実施することができる。

更に、本発明の好ましい態様に従えば、上記超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末が予め造粒されていることが好ましい。

また、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃/分以下の冷却速度で徐冷することも有利である。

本発明により、更に、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末をAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られている金属製のパイプ中に充填し、次いで、金属筒体が焼鈍される温度範囲で中間焼鈍を施し、さらに塑性変形加工を実施することによって上記金属製パイプの断面積を最終的に16から92%の範囲内の加工率で縮小させ、次いで、セラミック原料粉末を充填した状態で700℃から1,000℃の範囲内の温度で加熱することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結すること

を特徴とする超電導長尺体の製造方法が提供される。

ここで、上記塑性変形加工は伸線加工であり得、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって実施することができる。また、上記塑性変形加工は鍛造加工またはロール圧延加工であり得、特に上記鍛造加工はスウェイジング加工により実施することができる。

ここで、本発明の好ましい態様に従えば、上記セラミック原料粉末が K_2NiF_4 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含み、具体的には $(La, Ba)_2CuO_x$ 、または $(La, Sr)_2CuO_x$ を例示することができる。

上記セラミック原料粉末は、

一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x) \tau_y O_z$

(ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 τ は周期律表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅤa族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および

z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含むものと考えられ、具体的には、上記 α がBaであり、上記 β がYであり、上記 γ がCuである組合せを挙げることができる。

ここで、本発明の好ましい態様に従えば、上記超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末が予め造粒されていることが好ましく、また、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃/分以下の冷却速度で徐冷することが有利である。

最後に本発明により、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を16から92%の範囲内の加工率で縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、上記金属製パイプの内部と外部とを

$1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含む。ここで、上記 α がBaであり、上記 β がYであり、上記 γ がCuである組合せを具体的に例示することができる。また、上記金属製パイプがAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作られていることを例示できる。

更に本発明の好ましい態様に従えば、上記の加熱処理が700から1,000℃の範囲内の温度で実施されることが挙げられる。

上記塑性変形加工は伸線加工であり得、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって実施することができる。また、上記塑性変形加工は鍛造加工であり得、スウェイジング加工、ロール圧延加工により実施することができる。

更に、本発明の好ましい態様に従えば、上記超

連通する貫通部を金属製パイプ壁に穿孔した後、セラミック原料粉末が充填された状態で上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴とする超電導長尺体の製造方法が提供される。

ここで、本発明の好ましい態様に従えば、上記セラミック原料粉末は K_2NiF_4 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含むことが好ましく、具体的には、 $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ を例示することができる。

また、本発明の一態様に従えば、上記セラミック原料粉末が、

一般式： $(\alpha_{1-x} \cdot \beta_x) r_y O_z$

ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 r は周期律表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅥa族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、

電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末が予め造粒されていることが好ましく、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを10℃/分以下の冷却速度で徐冷することも有利である。

尚、上記セラミック原料粉末が焼結された後に、上記金属製パイプを上記のセラミック原料粉末の焼結体から除去する工程をさらに含むことも本発明の技術的範囲に含まれるものと解すべきである。

作用

本発明による超電導長尺体の製造方法は、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末を金属製のパイプ中に充填し、セラミック原料粉末を充填した状態で上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工を実施し、次いで、塑性変形後の上記金属製パイプを加熱処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末を焼結することを特徴としている。

上記の長尺体とは断面寸法に対する長さ方向寸法の比が30以上のロッド、ワイヤ、ストランド、テープ、バンド等をいい、その断面形状は円形のみに限定されず、角形等の任意の形にすることができる。

上記の超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末とはバルクの状態、例えば焼結した状態で超電導特性を有する材料から粉碎して作られた複合酸化物よりなるセラミック粉末であるのが好ましいが、超電導特性を有する焼結体の原料粉末をそのまま使用することも可能である。

本発明に用いられるセラミックス原料粉末としては、一般に、一般式 $A_a B_b C_c$ で表される超電導材料 [A は周期律表 I a、II a および III a 族元素からなる群より選択した少なくとも 1 種の元素、B は周期律表 I b、II b および III b 族元素からなる群より選択した少なくとも 1 種の元素、C は酸素、炭素、窒素、フッ素およびイオウからなる群より選択した少なくとも 1 種の元素を示し、一般式中の a、b および c は、それぞれ、A、B

および C の組成比を示す数であり、 $a \times (A\text{の平均原子価}) + b \times (B\text{の平均原子価}) = c \times (C\text{の平均原子価})$ を満たすものが好ましい] を挙げることができる。

上記の周期律表 I a 族元素としては、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr が挙げられる。周期律表 II a 族元素としては、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra が挙げられる。周期律表 III a 族元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、BK、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr が挙げられる。また、周期律表 I b 族元素としては、Cu、Ag、Au が挙げられる。周期律表 II b 族元素としては、Zn、Cd、Hg が挙げられる。周期律表 III b 族元素としては、B、Al、Ga、In、Tl が挙げられる。

また、上記の原料粉末は常温以上で酸化物生成の酸素ボテンシャルが銅と同じかまたは銅より高い金属の酸化物粉末を含む混合粉体であることが好ましい。

上記の一般式で表される本発明で使用可能な超

電導性セラミックス材料としては、上記一般式において A として周期律表 I a、II a および III a 族元素からなる群より選ばれた少なくとも 2 種の元素を含み、B として少なくとも銅を含み、C として少なくとも酸素を含む系、例えば、Y-Ba-Cu-O 系セラミックス、Y-Sr-Cu-O 系セラミックス、La-Sr-Cu-O 系セラミックスおよび La-Ba-Cu-O 系セラミックスを挙げることができる。

具体的には、上記セラミック原料粉末は K_2NiF_6 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物、例えば、 $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ にすることができる。

さらに、上記セラミック原料粉末は一般式： $(\alpha_{1-x} \beta_x) \tau_y O_z$

(ここで、 α は周期律表の II a 族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表の III a 族元素の中から選択される元素であり、 τ は周期律表の I b、II b、III b、IV a および Va 族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、

$1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)

で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物にすることができる。特に、上記 α が Ba であり、上記 β が Y であり、上記 τ が Cu であるものが好ましい。

さらに、Sr-Ca-Bi-Cu 系の複合酸化物も好ましい。この複合酸化物は、 Bi_2O_3 粉末と、 $SrCO_3$ 粉末と、 $CaCO_3$ 粉末と、および CuO 粉末とを混合し、乾燥した後、混合粉末を成形し、焼成した後、これを粉碎して製造することができる。尚、超電導特性を有する複合酸化物よりなるセラミック原料粉末は予め造粒されていることが好ましい。

上記金属製パイプは Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Ta の中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作ることができる。

上記の加熱処理は 700 から 1,000 ℃ の範囲内の温度で実施するのが好ましい。

上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工は金属製パイプの断面積を 16 から 92% の範

圏内の加工率で縮小させる加工で行うことができ、さらに、この塑性変形加工は伸線加工、例えば、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって行うのが好ましい。

上記塑性変形加工は鍛造加工で行うこともでき、さらに具体的にはスウェイジング加工、ロール圧延加工で行うのが好ましい。また、上記の加熱処理後に、焼結されたセラミック原料粉末焼結体を内部に収容した金属製パイプを50℃／分以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。

本発明で用いることができるセラミック原料粉末としては以下のものを例示することができる。

(1) K_2NiF_6 型結晶構造を有する超電導特性を有する複合酸化物を含むセラミック粉末、特に、 $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ の粉末。

(2) 一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x) \tau_y O_z$

(ここで、 α は周期律表のⅡa族元素の中から選択される元素であり、 β は周期律表のⅢa族元素の中から選択される元素であり、 τ は周期律表のⅠb、Ⅱb、Ⅲb、ⅣaおよびⅤb

a族元素の中から選択される元素であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq y \leq 4.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ を満たす数である)で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する複合酸化物を含む粉末。

特に、上記 α がBaであり、上記 β がYであり、上記 τ がCuであるBa-Y-Cu系のペロブスカイト型結晶構造を有する複合酸化物を含む粉末。

さらに、本発明では上記以外の超電導特性を有する他の複合酸化物も使用でき、一例としては、周期律表Ⅱa族元素から選ばれた少なくとも2種の元素と、周期律表Ⅴa族元素から選ばれた少なくとも1種の元素と、銅および酸素を含む複合酸化物、例えばSr-Ca-Bi-Cu系の複合酸化物を使用することができる。

しかし、本発明の原料粉末は、これらの超電導性セラミックスに限定されるものではない。

これらの超電導特性を有する複合酸化物よりもセラミック原料粉末は予め造粒されていてもよく、特に、粉末の満密度が低く金属パイプ中への

充填が困難な場合には、予め造粒して粒塊状としておくことによって原料粉末の充填が容易になり且つ高い充填密度にすることができる。

本発明の好ましい一実施態様では、上記セラミック原料粉末は粒径を0.1mm以下の状態にして熱処理した後に、金属パイプ中へ充填される。この場合の上記熱処理は、従来の最終焼結に相当するものであるが、必要な場合には金属パイプ内に粉末を充填した後に再度焼成してもよい。また、熱処理後の粉末が、粉末同士の凝集などによって、0.1mmより大きな粒径になる場合には、熱処理後の粉末を0.1mm以下の粒径になるまで粉碎した後、金属パイプに充填してもよい。すなわち、この実施態様の場合には、従来の最終焼結に相当する熱処理を0.1mm以下の粒径の粉末の状態で行う。従って、熱処理後の粉末は全体が超電導結晶構造となっており、従来のような絶縁体構造の部分が存在せず、また、金属パイプ内での粉末のパッキングファクタが良好となり、また伸線性も良好なものになる。そのため、この実施態様に従って得ら

れた超電導線材は、長手方向に連続した超電導体となっており、高い臨界電流密度を示す。

実際に、本発明の方法により K_2NiF_6 型の $(La, Ba)_2CuO_4$ または $(La, Sr)_2CuO_4$ 型の複合酸化物を線材化する場合には、これら複合酸化物の構成元素の酸化物、炭酸塩、硝酸塩または硫酸塩等の粉末を原料粉末とした混合粉末、例えば、 La_2O_3 と、 BaO または SrO と、 CuO との混合粉末を焼結して得られる $[La, Ba]_2CuO_4$ または $[La, Sr]_2CuO_4$ の粉末を用いることが好ましい。

上記金属製パイプはAg、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Taの中から選択される金属またはこれらの金属をベースとした合金によって作ることができる。

特に、Ag、Auおよび白金族元素のPt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osおよびこれら金属の合金の中から選択するのが好ましい。Ag、Auおよび白金族元素は、超電導セラミックスと一緒に加熱してもほとんど反応を起こさない。したがって、線材を十分に熱処理することができ、内部に存在する超電導性セ

ラミックス粒子同士の焼結や固相反応等を十分に進行させて、均一の連続体を形成させることができ。逆に、白金族元素のパイプに代えて、銅パイプを用い、この銅パイプ内に超電導性セラミックスの粉末等を充填した場合には、熱処理の際に内部の超電導性セラミックスとパイプの銅とが反応して、組成の変動を生じるおそれがある。さらに、銅パイプは酸化されやすいため、大気中で十分な熱処理を施すのが困難である。これに対し、白金族元素のパイプを用いた場合には、内部のセラミックスとパイプとの反応が生じないため、長手方向に沿って均一な組成を有した超電導線材を得ることができる。したがって、白金族元素のパイプを用いた場合には、原料粉末をプレス成形したものと焼結して得られるバルクの超電導セラミックスとはほぼ同じ超電導臨界温度を示し、また銅パイプ等に充填して塑性加工した超電導線材に比べると、より高い臨界電流密度を示す。

また、本発明においては、焼結後に、上記の金属製パイプの外周に銅、銅合金またはステンレス

のが好ましい。

本発明において行われる塑性加工、たとえば、押出、圧延、スウェイジおよび伸線加工は2種以上を組み合わせて行うこともできる。また、塑性加工された線材を、たとえば超電導マグネット等に使用するコイルなどの所望の形状に成形した後に、熱処理を施すことができる。

塑性変形後の金属製パイプ中に充填されたセラミック原料粉末を焼結する加熱処理は700から1,000℃の範囲内の温度で実施するのが好ましい。この温度はセラミックスの成分系に応じた温度で焼結を行なう。すなわち、塑性加工後の線材の内部は、超電導セラミックス粉末等が互いに接触し合った状態で存在しているのみで、その連続性は十分ではない。このような状態の超電導性セラミックスの粉末等に熱処理を施すことにより、粒子同士の焼結や固相反応が進行し、均一な連続体となる。

一般には、複合酸化物粒子の焼結時の焼結温度は、焼成体の溶融温度を上限とし、溶融温度との差が100℃以内の温度であることが好ましい。焼

銅を配することもできる。このように、銅などによってさらに被覆することにより、塑性加工で得られる線材をより加熱性に優れたものにすることができる。

上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工は金属製パイプの断面積を16から92%の範囲、好ましくは20から90%の範囲内の加工率すなわち断面縮小率で縮小させる加工であるのが好ましい。この断面縮小率が92%を超えると、原料粉末が塑性変形される金属製パイプの内面の運動に追随しなくなり、最終的には金属製パイプの内部で焼結されたセラミック線が各所で被断してしまう。一方、断面縮小率が16%未満では金属製パイプの内部への粉末原料の充填密度が不足するため十分な焼結ができない。この塑性変形加工は伸線加工、特に、ダイス伸線、ローラダイス伸線または押出し伸線のいずれか一つによって行うのが好ましい。また、上記塑性変形加工は鍛造加工によって行うこともでき、この鍛造加工としては、スウェイジング加工またはロール圧延加工を用いるの

が好ましい。

結温度が上記範囲より低いと、焼結体粉末の焼結反応が進行せず、得られた焼結体の強度が極端に低くなる。一方、焼結温度が上記範囲を越えると、焼結中に液相が生じ、焼成体の溶融あるいは分解が発生する。このような反応を経た焼結体のT_cは大きく低下する。

本発明の一実施態様では、原料粉末を充填した金属筒体を目的形状に伸線加工した後に、該酸化物超電導体が生成する反応温度以下かつ絶対温度で反応温度の1/2以上の温度において、該原料粉末の粒界が拡散するまで焼結し、また好ましくは伸線加工後に中間焼鈍を行い、さらに伸線加工する工程を必要に応じて繰返し行ない、焼結後50℃/分以下の徐冷過程、50℃/分以上の急冷過程を含む熱処理を行って超電導線材にする。このようにする理由は、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体セラミックスは900℃以上で焼結しないと超電導特性を示さず、しかも、このような高温で焼結を行うと、該セラミックス中のCuが筒体の金属等で還元されてしまい、超電導特性が悪化してしま

うためである。この問題を解決するためには、原料粉末として、予め焼結等によって作製した超電導特性を持つセラミックスを粉碎して得た超電導体粉末を用い、伸線後は上記の還元反応が起こらない温度で焼結するのが好ましい。

この加熱焼結処理後には、焼結されたセラミックス焼結体を内部に収容した状態で、上記金属製パイプを50℃／分以下の冷却速度で徐冷するのが好ましい。Ba-Y-Cu-O系等の酸化物超電導焼結セラミックス線に本発明の方法を適用する場合は、焼結後50℃／分以下の徐冷過程、50℃／分以上の急冷過程を含む熱処理を施すと優れた超電導特性が得られる。

上記金属製パイプは焼結後も焼結体上にそのままにのこしておくのが好ましいが、場合によっては、上記セラミック原料粉末が焼結された後に、金属製パイプを上記セラミック原料粉末の焼結体から除去することもできる。金属製パイプを残したままにすることによって、磁気に対する安定性および超電導状態が破れた場合に対する安全性お

よび放熱路を確保することができる。一方、例えば、耐食性、耐摩耗性等のセラミックス本来の特性を必要とする場合には焼結後に金属パイプを除去するのが好ましい。金属パイプの除去は研磨等により機械的に除去するか、硝酸等の腐食液によって化学的に除去することができる。

また、本発明の他の様に従うと、金属パイプとして用いる金属の大部分を、焼結時に原料粉末の焼結と同時に除去し、焼結体の表面に残留した金属被覆を導電時の保護導体として用いることができる。この金属層の被覆厚さは500μm以下、好ましくは200μm以下であり、この金属被覆層があまり厚いと焼結時に溶け落ちる恐れがあり、上記の厚みであれば、溶け落ちないまでも表面張力等で形状を保つからである。

上記の上記金属製パイプの断面積を縮小させる塑性変形加工を上記の加熱処理と同時に実施することによって、上記金属製パイプ中に充填された上記セラミック原料粉末の焼結と上記塑性変形加工とを熱間で同時にを行うこともできる。この場合

の加工率すなわち断面縮小率は40から95%の範囲内であるのが好ましい。

上記の熱間加工とは、金属製パイプの再結晶化温度以上で加工することを意味する。すなわち、この金属製パイプの再結晶化温度以上では金属の変形抵抗が著しく低下して極めて大きな属性を示し、降温後に再結晶が生じても加工硬化が残らない。この熱間加工は当然ながら、金属の融点以下、好ましくは融点よりも10℃程度低い温度で行うのが好ましい。

また、この場合の塑性変形加工は被加工物に圧縮応力が作用する加工、例えば伸線加工および鍛造加工が好ましく、それにより金属製パイプ中に収容された原料粉末を緻密化することができる。

上記金属製パイプの断面積を縮小させる伸線加工等の塑性変形加工を実施した後に、金属筒体が焼鈍される温度範囲で中間焼鈍を施し、さらに伸線加工等の塑性変形加工を実施した後に、塑性変形後の上記金属製パイプを加熱焼結処理することによって上記金属製パイプ中に充填された上記セ

ラミック原料粉末を焼結することもできる。この場合には、中間焼鈍および伸線加工した後に、金属筒体を除去してからセラミックス原料粉末を焼結してもよい。これはセラミックス粉末の焼結温度が高いために金属製パイプの金属との反応が生じるのを防止するためである。さらに上記した中間焼鈍、伸線加工後に、中間焼焼を行ってから金属筒体を除去し、次いでセラミックス原料粉末の焼結を行ってもよい。この場合、中間焼鈍と伸線加工を行った後に中間焼結を行うのは、その後に金属筒体を除去してセラミックス原料粉末を焼結する際に、中間焼結を行うことによって、焼結炉へ入れることができるような所望の強度と形状を有する成形体とするためである。また、上記の伸線加工から中間焼鈍の工程は必要に応じて繰返し実施すること中間焼鈍および伸線加工を繰り返すことによって伸線加工度が大となり、細径で強度が大きく断線のないセラミックス線にすることができる。

上記の焼鈍は(1)金属筒体は焼鈍されるがセラミ

ックス原料粉末は焼結されない温度範囲の中で行う場合と、(2)金属筒体が焼純され且つセラミックス原料粉末も焼結される温度範囲の中で行う場合との2つの場合がある。

伸縮加工後に行う上記(1)の金属筒体は焼純され且つセラミックス粉末は焼結されない温度範囲で中間焼純を行う場合には、伸縮加工度を大きくすることができ、従って、細径で強度のある断線のないセラミック線材を製造することができる。この場合には、金属製パイプを構成する金属または合金の種類およびセラミックス原料粉末の成分組成に応じて適宜温度範囲を選択して中間焼純を実施すればよい。また、焼純温度の高い金属製パイプと焼結温度の低いセラミックス原料粉末との組合せの場合には、上記(2)の金属筒体が焼純され且つセラミックス原料粉末も焼結される温度範囲の中で行うのが好ましい。

上記の熱間塑性変形加工の前および/または後に冷間塑性変形加工する工程をさらに追加することもできる。また、上記の熱間塑性変形加工およ

び上記焼結工程とを含む一連の工程を複数回繰り返すこともできる。

本発明の特殊な一実施例では、上記塑性変形加工を実施した後に、金属製パイプ壁に金属製パイプの内部と外部とを連通する貫通部を穿孔してから、セラミックス原料粉末が充填された状態で金属製パイプ中に充填された上記セラミックス原料粉末を焼結する。

すなわち、この場合には、伸縮加工後にレーザー、電子ビーム又はマイクロドリル等により線材の表面の金属層にガス、特に酸素を含むガスの流通を可能とする穴を開ける。穴を開けない場合は、焼結工程において、線材内部の複合酸化物が、外周の金属層により密閉された状態のまま焼結されるため、金属層内面の酸化とともに、複合酸化物の酸素欠陥量が過大となり超電導特性が低下する問題があった。穴を開け、酸素を含む雰囲気で焼結を行うことにより、線材中の複合酸化物にも適正な酸素が供給され、良好な超電導性が得られる。

一般に酸化物超電導材料は、酸素欠陥が超電導

特性に大きく影響する。これは、結晶構造と共に超電導特性を決定する大きな要因となっている。そのため、原料の混合比並びに酸素量を上記の一般式： $(\alpha_{1-x}, \beta_x)T_xO_x$ を満たすように制御することが必要である。即ち、各組成比がこの範囲を越えると、結晶構造、酸素欠陥等が適正でなくなりTc値が悪化する。

本発明のこの実施例に従えば、表面金属層に設けた穴、スリット等から、十分な酸素が供給されることにより、これら複合酸化物焼結体は、ケーパーベアの発生する確率の高いオルソロンビック構造等のいわば擬似ペロブスカイト型の結晶構造を有するものになる。

上記の穴は最終的には、穴に充填物を詰めるかあるいは線材全体をもう一度金属シースで被覆する、等の方法で詰めた方が望ましい。これは湿気等の内部への侵入による複合酸化物の変質を防止するために有効である。また、穴からの酸素の供給を促進するため、焼結時の酸素分圧を高めることが望ましい。

次に、添付の図面を参照して本発明をより具体的に説明するが、以下に開示したものは本発明の一実施例に過ぎず、本発明の技術的範囲を何ら限定するものではない。

実施例

まず、第1図を参照すると、第1a図から第1j図は本発明による長尺焼結体製品の製造方法を工程を追って説明する図である。

先ず、第1a図に示すように、所定の断面形状および寸法(外径L、内径l)を有する金属管1の内部に、第1b図に示すようにセラミックス原料粉末2を充填する。続いて、この原料粉末2を充填した金属管1を伸縮加工する。伸縮加工は、第1c図に示すようにローラダイス3を用いて行うことができる。また、第1d図の断面図に示すようにダイス4を単数あるいは複数用いててもよい。更に、第1e図に示すようにスウェージング5により、あるいは、第1f図の断面図に示すように押出伸縮機6を用いててもよい。また、金属管が矩形

の断面を有する材料である場合は、第1g図に示すように、ローラ7により圧延を行ってもよい。また、この伸線加工にあたって、金属管を一旦焼鍛することによって、伸線加工をより円滑に行うこととも可能である。また、伸線加工に先立って、第1h図の断面図にその一端を示すように、金属管の一端あるいは両端を封止することによって、原料粉末の漏洩を防止することも好ましい。

こうして伸線工程を経た管の内部の原料粉末2は、第1i図に示すように、その形状を直径 \varnothing の細線状あるいはテープ状に成形されている。従って、この状態で焼成を行うことによって線状あるいはテープ状の焼成体が得られる。

ここで、本発明の一つの態様では、第1j図に示すように、焼成体の表面に付着している管部材を除去して、焼成体を更に焼結する。

第2図はセラミック原料粉末12が充填された金属パイプに貫通孔を形成した場合の実施例を示しており、第2A図はパイプ11の全面にCO₂レーザー等を用いて細かい孔13を穿った例の斜視図で

あり、第2B図はその断面図である。上記の孔13の代りに第2C図に示すようなスリット13aを形成することもできる。このスリットの巾は約200μm程度の寸法にすることができる。また、製品となった超電導線を、空気等の酸素含有雰囲気の下で特性が劣化することが知られている。そこで、金属筒体1に穿孔した給気孔は、製品の使用時には封止しておくことが好ましい。具体的には、第3A図に示すように、給気孔13の各々に封止材14を充填して、超電導焼結体と周囲雰囲気とを遮断する。ただし、この方法は生産性が低いので、実際には、第3B図の断面図に示すように金属筒体11の周囲を更に他の気密な筒体で被覆することが好ましい。これは、例えば超電導材料に対して化学的に安定な材料の熱収縮チューブ等を用いてもよいし、蒸着等によって超電導線の表面全体に金属層を形成してもよい。また、厳密な気体の遮断という観点からは、低融点ガラスによる被覆等も好ましい。

第4A図は、超電導焼結体21の断面が矩形で、

テープ状に成形されている場合の断面図であり、第4B図はその平面図である。これは後述するような製造過程で、超電導材料21を矩形断面に成形し、これに金属鞘体22を被覆することによって実現できる。

更に第5図は、第1j図と同じような円形の断面を有する超電導焼結体21に対して、網状の鞘体24を付加した超電導材の実施例を示し、第5A図は断面図、第5B図はその斜視図である。これら本発明の各種態様はその用途等によって適宜選択される。ここで、上記鞘体は2つの特徴を有している。まず、第1に、鞘体24の表面は共に酸化処理により酸化銅とされており、鞘体24の酸化が超電導焼結体21の酸素含有量に影響を与えることを防止している。また、第4図に示す超電導材では、鞘体22の全面に亘って複数の貫通孔が分散されており、超電導焼結体表面と雰囲気との通気が可能となっている。また、第5図に示した超電導材では、鞘体24が網状なので、超電導焼結体21と雰囲気との接触面積は更に拡がっている。

第6図は本発明に従って連続処理を行う装置の構成を示す概略図である。この連続処理装置は、脱バインダゾーン112と焼結ゾーン113との2つの加熱手段を備えた連続焼結炉を備えている。脱バインダゾーン112の入側にはテープ状または線材状の長尺成形体114を巻きつけ保持するコイラ115が配置されている。

コイラ115からは長尺成形体114が引き出され、脱バインダゾーン112に連続的に搬入される。引き出された長尺成形体114は脱バインダゾーン112で400~700℃の範囲の温度に加熱され、成形体114中の溶剤およびバインダが除去される。

脱バインダゾーン112を通過した長尺成形体114は、脱バインダゾーン112の出側に配置された連続被覆機116に送られる。連続被覆機116は、金属または合金のシート117を巻きつけ保持したドーム118と、シート117を成形体114の周りに案内するガイド119と、シート117を溶接するレーザ溶接機120とを備えている。成形体114を包囲するようテープ状の成形体114の周りにシート117が案内

され、包囲した状態でレーザ溶接機120により溶接して鞘体としてのシート117を具備したテープ状成形体114を形成する。

こうして、シート117を鞘体として被覆されたテープ状成形体は、焼結ゾーン113に進入し、ここで850~950℃の範囲の温度に加熱され、連續焼結される。焼結ゾーン113の長さと長尺成形体114の進行速度は、焼結が十分に完了するような長さおよび速度に調整されている。

このように形成された複合体121は、ドラム122に連続的に巻き取られる。尚、長尺成形体114はバインダおよび可塑剤を添加して成形されているので可撓性および自己保形性を有する。従って第6図に示す如き連続処理装置によって高い能率で焼結処理できる。

尚、本発明の長尺成形体、すなわち、テープ状または線材状の成形体は可撓性および自己保形性を有するので上記した用途以外にも、任意の形状、配置のコイル、導線路に保持した状態で焼結して超電導材料とすることができます。また、金属また

は合金のシートで被覆するので曲げ強度も大きくなる。

作成例1

焼結原料として La_2O_3 を85重量%、 BaCO_3 を4重量%および CuO を11重量%それぞれ含有する混合粉末を用い成形後、焼結した。焼結条件は900℃、24時間であった。この焼結体はそれ自体超電導性を示した。

この焼結体を粉末にして内径5mm肉厚0.3mmのCu製パイプの中に充填し、850℃で10時間焼結し、冷却することなく、このCu製パイプをかしめた。このようにして得られた超電導ワイヤは T_c が30Kで、曲率半径300mmまでの曲げ加工が可能である特性を示した。

作成例2

焼結原料として La_2O_3 を85重量%、 SrO を2重量%および CuO を13重量%それぞれ含有する混合

粉末を、内径10mm、肉厚1mmのCu製パイプの中に充填した。これを850℃で24時間焼結し、冷却することなく、Cu製パイプの直径が2mmになるまで高温伸線した。

このようにして得られた超電導ワイヤは T_c が35Kで、曲率半径100mmまで曲げ加工ができるという特性を示した。

作成例3

市販の La_2O_3 粉末85.5重量%、 SrCO_3 粉末3.1重量%及び CuO 粉末11.4重量%をアトライターで湿式混合したのち乾燥し、混合粉末を100kg/cm²の圧力でプレス成形し、大気中900℃で20時間焼成した後、これを粉砕して100メッシュアンダーに筛分けした。

この造粒処理した原料粉末を外径5mm、内径4mm及び長さ1mの銅製筒体に充填したのち両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径1.8mm迄伸線加工し、続いて真空中にて1050℃で2時間の焼結を実施した。その結果、厚さ0.2mmの銅で被

覆された長さ7.7mの焼結セラミックス線が得られた。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(T_c)を測定したところ、35.5Kであり、抗折強度及び破壊韧性(K_{Ic})は夫々24.7kg/cm及び2.2MN/m^{3/2}であった。

作成例4

作成例3と同じ原料粉末を外径6mm、内径5mm及び長さ50cmの鉄製筒体に充填し、筒体の両端を封じた。この筒体5個を伸線加工率95%、88%、56%、37%及び14%にて夫々伸線加工し、次に真空中1100℃で2時間の焼結を実施した。

その後、外周の鉄の被覆を酸洗により溶解除去したところ、内部の焼結セラミックス線が伸線加工率95%のものは9本に破断しており、伸線加工率14%のものは十分に焼結されず形状を維持できなかった。これに対し他の伸線加工率のものは全く破断せず完全な形状に焼結することができた。

作成例5

作成例3と同じ原料粉末を外径6mm、内径5mm及び長さ1mのニッケル製筒体に充填し、筒体の両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径2.0mmまで伸縮加工し、続いて1150℃で2時間の焼結を実施した。その後、外周のニッケル被覆を研削により除去し、直径1.6mmで長さ9mの焼結セラミックス線を製造した。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(Tc)を測定したところ、37.0Kであり、抗折強度及び破壊韧性(KIc)は夫々24.4kg/cm及び2.1MN/m^{3/2}であった。

作成例6

作成例3と同じ原料粉末を外径6mm、内径5mm及び長さ1mの銀製筒体に充填し、筒体の両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径2.0mmまで伸縮加工し、続いて950℃で2時間の焼結を実施した。その後、外側の銀の被覆を研削により除去し、直径1.5mm、長さ6.3mの焼結セラミック線

強度及び破壊韧性(KIc)は夫々25.1kg/cm及び2.1MN/m^{3/2}であった。

作成例7

作成例7と同じ原料粉末を外径6mm、内径5mm及び長さ50cmの鉄製筒体に充填し、筒体の両端を封じた。この筒体7個を伸縮加工率95%、90%、83%、56%、37%、20%及び14%にて夫々伸縮加工し次に真空中1100℃で2時間の焼結を実施した。

その後、外周の鉄の被覆を酸洗により溶解除去したところ、内部の焼結セラミックス線が伸縮加工率95%のものは10本に破断しており、伸縮加工率14%のものは十分に焼結されず形状を維持できなかった。これに対し他の伸縮加工率のものは全く破断せず完全な形状に焼結することができた。

作成例8

作成例7と同じ原料粉末を外径6mm、内径5mm及び長さ1mのニッケル製筒体に充填し、筒体の

を製造した。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(Tc)を測定したところ、37.0Kであった。

作成例7

市販のLa₂O₃粉末85.5重量%、SrCO₃粉末3.1重量%及びCuO粉末11.4重量%をアトライターで湿式混合したのち乾燥し、混合粉末を100kg/cm²の圧力でプレス成形し、大気中900℃で20時間焼成した後、これを粉碎して100メッシュアンダーに篩分けした。

この造粒処理した原料粉末を外径5mm、内径4mm及び長さ1mの鉄製筒体に充填したのち両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径1.8mm迄伸縮加工し、続いて真空中にて1050℃で2時間の焼結を実施した。その結果、厚さ0.2mmの鉄で被覆された長さ7.7mの焼結セラミックス線が得られた。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(Tc)を測定したところ、35.1Kであり、抗折

両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径2.0mmまで伸縮加工し、続いて窒素雰囲気中にて1150℃で2時間の焼結を実施した。その後、外周のニッケル被覆を研削により除去し、直径1.6mmで長さ9mの焼結セラミックス線を製造した。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(Tc)を測定したところ、35.8Kであり、抗折強度及び破壊韧性(KIc)は夫々24.9kg/cm及び2.2MN/m^{3/2}であった。

作成例10

Y₂O₃、SrO、CuOの組成を有する粒径3μmの超電導性セラミックス粉末を、白金パイプに充填し、この白金パイプのまわりにさらに無酸素鋼パイプを被せた。これを押出および伸縮加工して、直径0.8mmの線材にした。得られた線材の断面における体積率は、Cu:Pt:セラミックス=10:1:2であった。

この線材を900℃×12時間熱処理して、線材内のセラミックス粉末を焼結させた。

得られた超電導線材の超電導臨界温度は 100 K であり、同じ粉末をプレス形成して焼結したペレットの場合に得られた超電導臨界温度 105 K とほぼ同等の超電導特性が認められた。

なお、伸線加工したのみで熱処理を施していない線材について超電導特性を調べたところ、この線材は液体ヘリウム(4.2 K) 中においても超電導性を示さなかった。

作成例11

市販の Y_2O_3 粉末 20.8 重量%、 BaCO_3 粉末 54.7 重量% および CuO 粉末 24.5 重量% を外径 6 mm、内径 5 mm 及び長さ 1 m の銀製筒体に充填し、その両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径 2.0 mm まで伸線加工し、続いて 950 ℃ で 2 時間の焼結を実施した。その後、外側の銀の被覆を研削により除去し、直径 1.5 mm、長さ 6.3 m の焼結セラミックス線を製造した。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(T_c) を測定したところ、87.0 K であった。

作成例12

最終焼成で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の組成となるように予備焼成された粒径 0.1 mm の粉末に、920 ℃ で 20 時間の熱処理を施した。熱処理後の粉末を粉碎して 0.1 mm の粒径とした後、内径 5 mm、外径 9 mm のステンレスパイプに充填した。これを、外径 2 mm となるまで伸線して線材化した。得られた超電導線材の超電導臨界温度(T_c) は 92 K であり、臨界電流密度(J_c) は 103 A/cm² であった。比較のため、作成例12と同じ予備焼成状態の粉末を一旦ペレットに形成し、ペレットの状態で作成例12と同様の熱処理を施し、その後粉碎して作成例と同様にステンレスパイプ内に充填し伸線して線材化させた。この比較の超電導線材は、 T_c が 92 K であり、 J_c が 12 A/cm² であった。このことから、この作成例12に従って製造された超電導線材が高い臨界電流密度を示すことが確認された。

作成例13

市販の Y_2O_3 粉末 20.8 重量%、 BaCO_3 粉末 54.7 重量% および CuO 粉末 24.5 重量% をアトライターで湿式混合したのち乾燥し、大気中 950 ℃ で 3 時間焼成したのち、これを粉碎して 100 メッシュアンダーに篩分けした。この焼成、粉碎、篩分けまでの工程を 3 回繰り返して行なった。

この造粒処理した原料粉末を外径 5 mm、内径 4 mm および長さ 1 m の鉄製筒体に充填したのち両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を 1 回の伸線あたりの平均減面率 19% で伸線したところ、外径 1.2 mm で断線した。続いて同様の方法で 1.5 mm まで伸線し、750 ℃ × 25 分の中間焼純を実施し、さらに 1 回当りの平均減面率 18% で 0.6 mm まで伸線し、930 ℃ × 3 時間の焼結を施した。

得られた焼結セラミックス線の臨界温度(T_c) は 38 K であった。

作成例14

市販の Y_2O_3 粉末 20.8 重量%、 BaCO_3 粉末 54.7

重量% および CuO 粉末 24.5 重量% をアトライターで湿式混合したのち乾燥し、大気中 950 ℃ で 3 時間焼成したのち、これを粉碎して 100 メッシュアンダーに篩分けした。この焼成、粉碎、篩分けまでの工程を 3 回繰り返して行なった。

このようにして得た原料粉末を外径 5 mm、内径 4 mm および長さ 1 m のステンレス製筒体に充填したのち両端を封じた。

かくして原料粉末を充填した筒体を外径 3.6 mm まで伸線加工し、続いて大気中にて、

- ① 950 ℃ × 3 時間、
- ② 850 ℃ × 3 時間、
- ③ 700 ℃ × 3 時間、
- ④ 500 ℃ × 3 時間、
- ⑤ 850 ℃ × 30 時間、
- ⑥ 700 ℃ × 30 時間、
- ⑦ 500 ℃ × 30 時間、

の焼結をそれぞれ行った。その結果、厚さ 0.4 mm のステンレスで被覆された長さ 1.6 m の焼結セラミックス線が得られた。

統いてこのセラミックス線の超電導特性を調べるために抵抗を測定した。尚、以下では超電導臨界温度を T_c 、電気抵抗が完全に0になる温度を T_{cf} で示した。

①のセラミックス線は、超電導性を全く示さず、切断して断面を観察したところ、セラミックスの成分の CuO が還元されて Cu になっており、赤色を呈していた。

②のセラミックス線は、 T_c が58Kで T_{cf} が7Kであった。切断し、断面を観察したところ明確に CuO が還元されてはいなかったが、原料粉末のもととなったセラミックスと比較すると、ややボーラスであった。

③のセラミックス線は、①同様超電導特性を全く示さず、切断したところセラミックスが完全に焼結されおらず、粒状であった。④のセラミックス線も、①、③同様超電導性を全く示さず、切断したところ原料粉末とはほとんど変わらない粉末状であった。

⑤のセラミックス線は、 T_c が84Kで T_{cf} が75

Kであった。切断したところ断面は暗緑色で原料粉末のもととなったセラミックスと性状、色彩ともよく似ていた。

⑥のセラミックス線は、 T_c が68Kで T_{cf} が47Kであった。切断したところ⑤のセラミックスと似ていたが、ややボーラスであった。⑦のセラミックス線は、やはり超電導特性を全く示さず、切断したところセラミックスは粒状であった。

作成例15

純度99.9%以上の $BaCO_3$ 、 Y_2O_3 および CuO の各々の粉末を用意し、 Y_2O_3 粉末が20.8重量%、 $BaCO_3$ 粉末が54.7重量%、 CuO 粉末が24.5重量%となるように秤量し、アトライターで湿式混合した後、110℃で1時間乾燥した。この混合粉末を、100Kg/cm²の圧力でプレス成形して940℃で15時間焼成した後、100メッシュ以下まで粉碎した。以下、成形→焼成→粉碎の工程を3回繰り返した後に、得られた焼成体粉末を、各々第1表に示す工程に従って加工し、試料番号①乃至⑦までの試

料を作成した。更に、各試料の密度を測定した上で、超電導臨界電流密度を測定した各試料を評価した。尚、本作成例15では、超電導材料である複合酸化物焼結体の結晶構造を好ましく形成するために、酸素を透過し易いAgを簡体の材料とした。

密度の測定は、溶液置換法によって得た焼結体の体積で、試料の重量を割ることによって求めた。また、顕微鏡による点算法も併用して確認した。また、臨界電流密度の測定は、4端子法を利用して、試料に電気抵抗が生じる直前の電流値を、電流路の面積で割って求めた。

第1表

試料番号	簡体材料	製造プロセス		密度 (%)	臨界電流密度 (A/cm ²)
		[室温でダイス押出し]	[20mmから6mmへ→[焼結]]		
Ag-1	Ag	[室温でスウェーページ]	[20mmから6mmへ→[焼結]]	62	150
Ag-2	Ag	[室温でスウェーページ]	[20mmから6mmへ→[焼結]]	68	210
Ag-3	Ag	[900℃でスウェーページ]	[20mmから6mmへ→[焼結]]	87	570
Ag-4	Ag	[900℃でスウェーページ]	[20mmから10mmへ→[焼結]]	*	*
		*	[900℃でスウェーページ] 20mmから10mmへ→[焼結]	95	370
Ag-5	Ag	[900℃でダイス押出し] *→[室温でスウェーページ]	[10mmから6mmへ→[焼結]]	93	800
Ag-6	Ag	[900℃でスウェーページ]	[20mmから6mmへ→[焼結]]	81	450
Ag-7	Ag	[950℃でスウェーページ]	[20mmから10mmへ→[焼結]]		

第1表からも判るように、本発明の方法に従って熱間加工を施した試料③乃至⑦では、焼結体線材の密度と共に臨界電流密度が著しく向上している。また、塑性加工→焼結の工程を反復した試料では、更に特性が向上していることが判る。

作成例16

作成例15と同じ原料粉末を用い、第2表に示すように、Al、Cu、Niのパイプを用いて本発明の方法を実施した。また、評価も同様の方法によって行った。

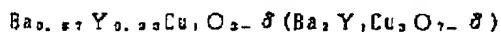
第2表に示すように、何れの金属筒体を用いた場合でも、塑性加工時の温度条件を適切に設定することによって、熱間加工を経た試料は焼結体の密度と共に、臨界電流密度が顕著に向上去っている。

第2表

管体 材料	管体 形状	製造プロセス		密度 (%)	臨界電流 密度 (A/cm ²)
		[600°Cでスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/600°Cで20時間]	[室温でスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/600°Cで20時間]		
Al-1 Al	[600°Cでスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/600°Cで20時間]	75	280		
Ag-2 Ag	[室温でスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/600°Cで20時間]	58	75		
Cu-1 Cu	[600°Cでスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/600°Cで15時間]	80	350		
Cu-2 Cu	[室温でスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/600°Cで15時間]	61	100		
Ni-1 Ni	[600°Cでスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/900°Cで15時間]	89	370		
Ni-2 Ni	[室温でスクエージ] 20mmから2mm→[焼結/900°Cで15時間]	63	110		

作成例17

純度99.9%、平均粒径1μmのBaCO₃、Y₂O₃、CuOの各々の粉末を、焼成後の組成比が



となるように乳鉢で3時間、乾式混合した原料粉末を用意した（重量比BaCO₃：52.9%、Y₂O₃：15.13%、CuO：31.98%）。この混合粉末を200°Cで7時間、真空中で水分を除去した後、大気中で930°C、24時間焼成した。ケーキ状に固化した粉末を乳鉢で粗粉碎した後、ボールミルにより粉碎して平均粒径30μm以下とした。この原料粉末を外径6mm、内径4mm、長さ4mのステンレス(SUS310S)製パイプに充填した後、両端を封じた。

原料粉末を充填したパイプを加工率25%で伸線をくり返し、外径を1.8mmまで仕上げた。この線材に、CO₂レーザーを用いて直径約200μmの穴を20mmピッチであけた。

続いて酸素気流中で1000°C、16時間の焼結を行ない、10°C/分の速度で徐冷した。更に、酸素気

流中で700°C、10時間の熱処理を行ない、10°C/分で徐冷した。

更に、第3表に示す組成及びパイプ材質につき、上記と同様の方法で実施し、試料の電気抵抗が完全に検出できなくなる臨界温度T_c及び77KでのJ_cを測定した結果を第3表に示す。なお、焼結温度は、各々のパイプ材が溶融しない範囲におさえた。また、第3表に示した元素αおよびβ、並びに組成比X、Yは、パイプに充填した焼結体の組成を式： $(\alpha_{1-x} \beta_x) \text{Cu}_y \text{O}_{z-\delta}$ とした場合のそれぞれの元素並びに組成比に対応している。

作成例18

第3表

No	組成		組成比		成形材 α β X Y	焼結 温度 (℃)	T _c (K)	J _s (A/cm)
	Ba	Y	0.33	1.0				
1	Ba	Y	0.33	1.0	ステンレス (310S)	1000	94	1000
2	Ba	Y	0.33	1.0	Al	900	90	800
3	Ba	Y	0.33	1.0	Cu	1000	95	1100
4	Ba	Y	0.33	1.0	Fe	1040	91	900
5	Ba	Y	0.33	1.0	Ni	1040	92	850
6	Ba	Y	0.33	1.0	Ta	1030	94	1050
7	Ba	Y	0.33	1.0	Ag	900	91	900
8	Ba	Y	0.4	1.1	ステンレス	1000	88	700
9	Ba	Y	0.5	1.2	ステンレス	1000	85	600
10	Ba	Hg	0.33	1.0	ステンレス	1000	91	800
11	Ba	Dy	0.33	1.0	ステンレス	1000	92	1000
12	Sr	La	0.75	0.5	ステンレス	1000	41	600
13	Ba	La	0.75	0.4	ステンレス	1000	43	700
14	Ba	Y	0.33	0.4	ステンレス	1000	88	900
15	Ba	Y	0.33	0.8	ステンレス	1000	85	800

市販のBa₂O₃粉末 36.42重量%、SrCO₃粉末 23.07重量%、CaCO₃粉末 23.07重量%及びCuO粉末 24.87重量%をアトマイターで湿式混合したのち乾燥し、混合粉末を 1,000kg/cm²の圧力でプレス成形し、大気中 800℃で 8 時間焼成した後、これを粉碎して 100メッシュアンダーに筛分けした。

この造粒処理した原料粉末を外径 5mm、内径 4mm 及び長さ 1m の銀製筒体に充填したのち両端を封じた。原料粉末を充填した筒体を外径 1.8mm 連伸線加工し、続いて真空中にて 800℃で 2 時間の焼結を実施した。その結果、厚さ 0.3mm の銀で被覆された長さ 5.0m の焼結セラミックス線が得られた。

この焼結セラミックス線が超電導になる臨界温度(T_c)を測定したところ、100Kであった。

発明の効果

前述のように、従来の製造方法では、高価なセ

ラミックス原料粉末の利用効率が悪いこと、切削加工を行う関係で細線の長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して十分に長くとれないこと、切削加工を要するため生産性に劣ること、原料粉末中に極めて多量の有機系粘着剤を混合しなければならず残留する粘着剤が欠陥の原因となって、得られたセラミックス焼結体の強度および韧性を低下させる等の欠点があった。

しかしながら、本発明の方法によれば、使用中に折損等が生じないような十分な強度と韧性を有すると共に、細い直徑でしかも臨界電流密度および臨界温度が十分高い超電導線を製造することができる。

また、本発明の方法によれば、強度あるいは韧性低下の原因となる有機系粘着剤を使用せずに、しかも断面方向の寸法に対する長手方向の寸法を実用的に十分使用できる程度の大きさに製造することができる。更に、本発明によれば、加工率すなわち断面積の縮小率が大きく従って十分に直徑が細く、しかも断線が生じない強度を確保するこ

とができる。

このように、本発明の方法によって得られた超電導線は、高い臨界電流密度並びに臨界温度を有する焼結セラミックス製の超電導線材である。

4. 図面の簡単な説明

第1A図から第1J図は、本発明の方法の一実施方法の一連の工程を示す概念図であり、

第2A図から第2C図は、本発明の他の一実施例を示す概念図であり、

第3A図と第3B図は、第2図の実施例の変形例を示す概念図であり、

第4図は、本発明を矩形断面の長尺体の製造方法に適用した場合の変形実施例の概念図であり、

第5図は、本発明のさらに他の変形実施例を示す概念図であり、

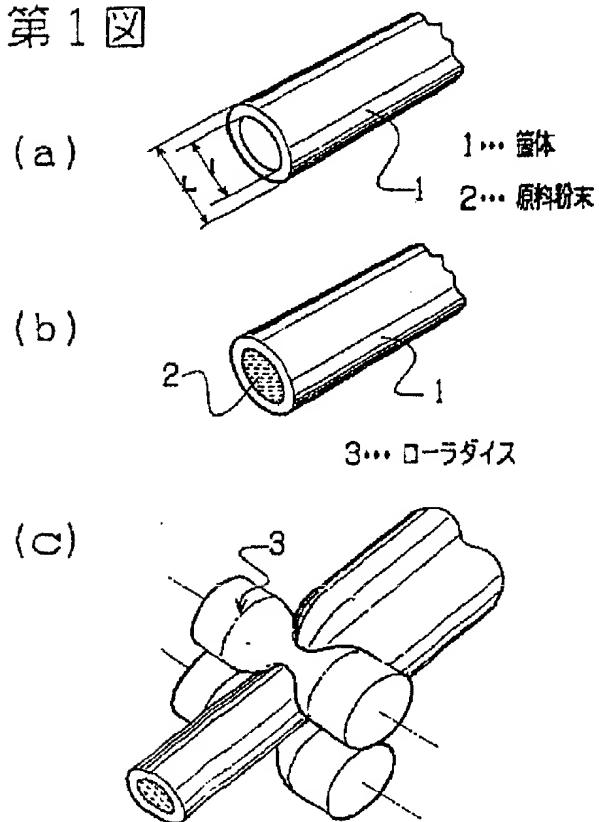
第6図は、本発明をテープ状の焼結体とシートとの複合体として製造する場合に用いられる連続装置の概念的説明図である。

〔主な参照番号〕

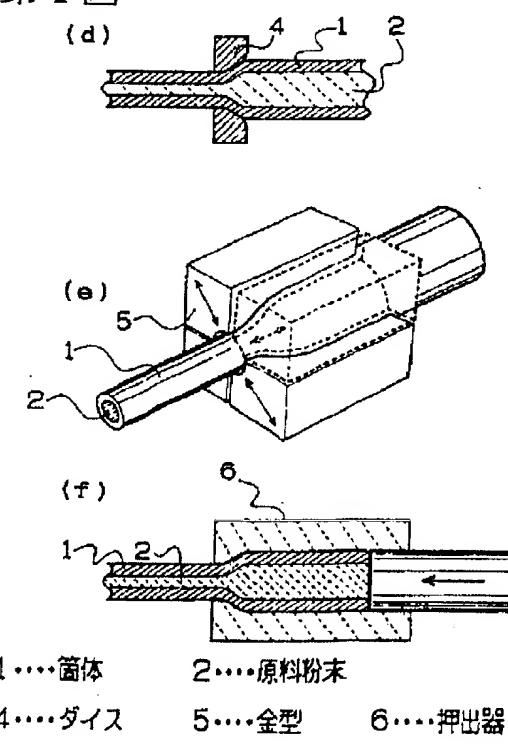
1 …… 金属管、
 2 …… セラミック原料粉末、
 3 …… ローラダイス、
 4 …… ダイス、
 5 …… スウェージ、
 6 …… 押出伸縮機、
 7 …… ローラ、
 11 …… バイプ、
 12 …… セラミック原料粉末、
 13 …… 孔、
 13a …… スリット、
 21 …… 超電導材料、
 22 …… 金属管体、
 24 …… 管状管体、
 112 …… 脱バイニングゾーン、
 113 …… 焼結ゾーン、
 114 …… テープ状または線材状の長尺成形体、
 115 …… コイラ、
 116 …… 連続被覆機、
 117 …… 金属または合金のシート、
 118 …… ドラム、
 119 …… ガイド、
 120 …… レーザ溶接機、
 121 …… 複合体、
 122 …… ドラム

特許出願人 住友電気工業株式会社
代理人 弁理士 越場 隆

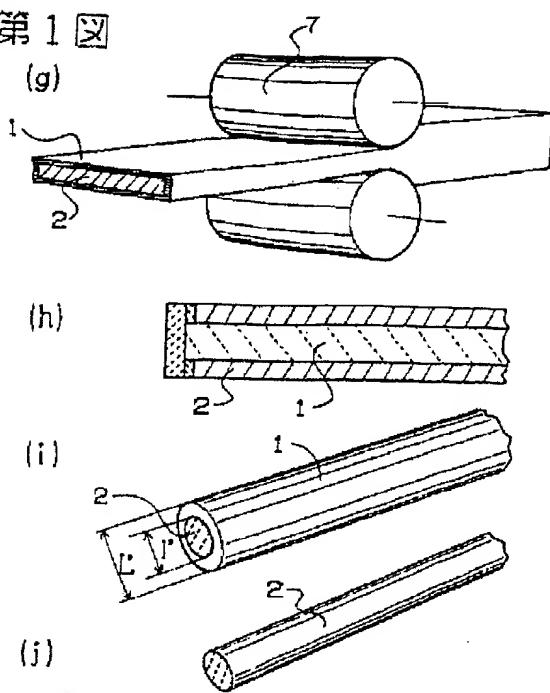
第1図



第1図

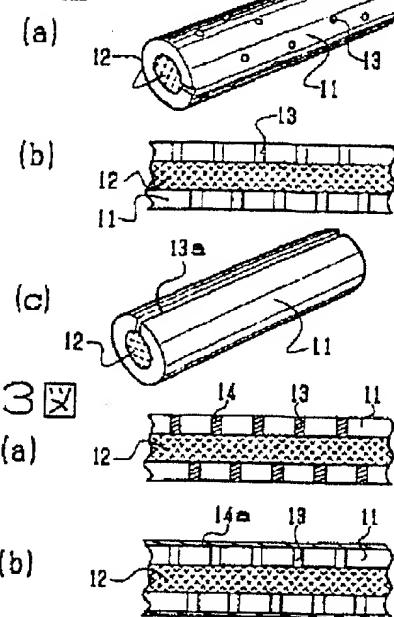


第1図

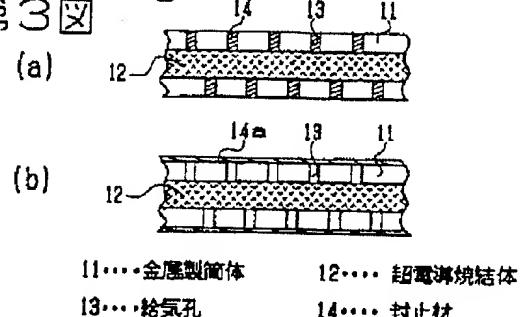


1…筐体 2…原料粉末(焼結体)
7…圧延ロール

第2図

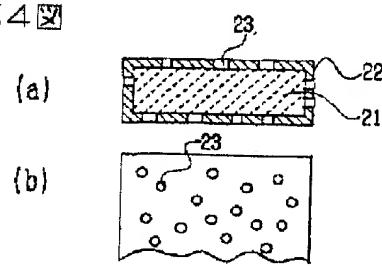


第3図

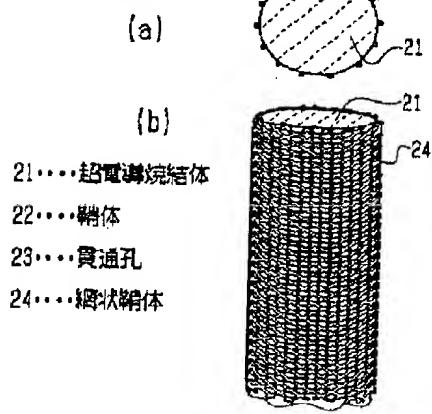


11…金型製筐体 12…超電導焼結体
13…給気孔 14…封止材

第4図

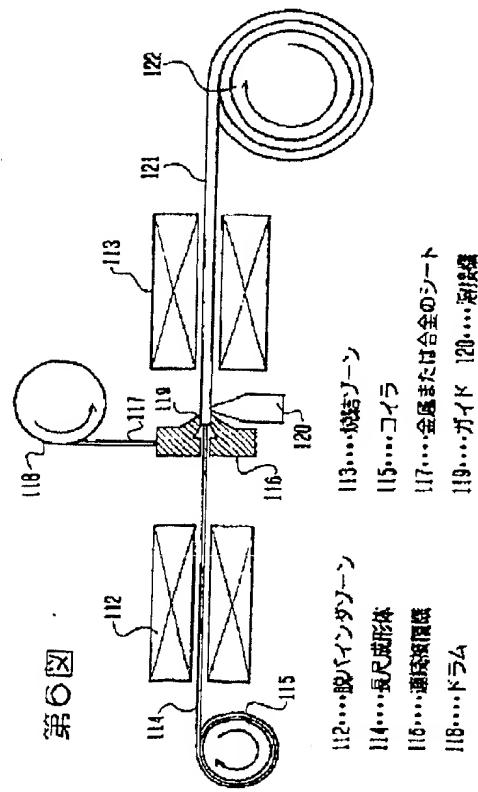


第5図



21…超電導焼結体
22…筐体
23…貫通孔
24…網状筐体

第6図



第1頁の続き

⑧Int.CI.⁴
// H 01 日 12/04 識別記号 Z A A 厅内整理番号 8623-5E

優先権主張	②昭62(1987)3月20日 ③日本(J P) ④特願 昭62-66992 ②昭62(1987)3月31日 ③日本(J P) ④特願 昭62-77941 ②昭62(1987)4月13日 ③日本(J P) ④特願 昭62-90426 ②昭62(1987)4月16日 ③日本(J P) ④特願 昭62-93973 ②昭62(1987)4月16日 ③日本(J P) ④特願 昭62-93974 ②昭62(1987)4月18日 ③日本(J P) ④特願 昭62-95882 ②昭62(1987)4月24日 ③日本(J P) ④特願 昭62-102901 ②昭62(1987)5月19日 ③日本(J P) ④特願 昭62-121733 ②昭62(1987)5月19日 ③日本(J P) ④特願 昭62-121734 ②昭62(1987)8月24日 ③日本(J P) ④特願 昭62-209842
⑦発明者	糸崎秀夫 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 ⑦発明者 藤田順彦 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 ⑦発明者 澤田和夫 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 ⑦発明者 林和彦 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 ⑦発明者 柴田憲一郎 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 ⑦発明者 佐々木伸行 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 ⑦発明者 磯嶋茂樹 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 ⑦発明者 矢津修示 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 ⑦発明者 上代哲司 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内